

DERWENT- 1999-341791
ACC-NO:

DERWENT- 199938
WEEK:

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Nickel@-copper@ alloy powder used as paste material for resistors - contains predefined amount of copper particles of predefined mean particle diameters

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO METAL MINING CO[SUMM]

PRIORITY-DATA: 1997JP-0289780 (October 22, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 11124606 A	May 11, 1999	N/A	004	B22F 009/22

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 11124606A	N/A	1997JP-0289780	October 22, 1997

INT-CL (IPC): B22F009/22, H01C007/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11124606A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Nickel-copper alloy powder contains 5-60 wt% of copper particles, whose mean particle diameter is 0.1-5 μ m.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for manufacturing method of Ni-Cu alloy powder.

USE - For use as paste material for low resistance resistors in hybrid integrated circuit. Also used as electrode material of internal electrode of laminated ceramic capacitor.

ADVANTAGE - Copper content of 5-60 wt% makes it suitable as resistive paste material in resistors.

CHOSEN-DRAWING: Dwg:0/0

DERWENT-CLASS: L03 M22 P53 V01

CPI-CODES: L03-B01C; L03-B03; L04-F06; M22-H01;

EPI-CODES: V01-A02;

Basic Abstract Text - ABTX (1):

NOVELTY - Nickel-copper alloy powder contains 5-60 wt% of copper particles, whose mean particle diameter is 0.1-5 μ m.

Basic Abstract Text - ABTX (2):

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for manufacturing method of Ni-Cu alloy powder.

Basic Abstract Text - ABTX (3):

USE - For use as paste material for low resistance resistors in hybrid integrated circuit. Also used as electrode material of internal electrode of laminated ceramic capacitor.

Title - TIX (1):

Nickel@-copper@ alloy powder used as paste material for resistors - contains predefined amount of copper particles of predefined mean particle diameters

Standard Title Terms - TTX (1):

NICKEL@ COPPER@ ALLOY POWDER PASTE MATERIAL RESISTOR CONTAIN PREDEFINED AMOUNT
COPPER PARTICLE PREDEFINED MEAN PARTICLE DIAMETER

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-124606

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月11日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 2 2 F 9/22

B 2 2 F 9/22

G

F

H 0 1 C 7/00

H 0 1 C 7/00

J

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-289780

(22) 出願日 平成9年(1997)10月22日

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 阿部 功

愛媛県新居浜市磯浦町17-5 住友金属鉱山
株式会社新居浜研究所内

(54) 【発明の名称】 ニッケル銅合金粉末およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 積層セラミックコンデンサの内部電極用電極材料に適したニッケル銅合金粉末およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 ニッケルと銅を合金化して、安価な抵抗材料を提供する。すなわち、ニッケルと銅の合金粉末であって、銅の含有量が5重量%以上60重量%以下であり、平均粒径が0.1 μ m以上5 μ m以下であることを特徴とするニッケル銅合金粉末である。上記合金粉末は、アルカリ土類金属塩とニッケル塩と銅塩とを混合し、水素を含む雰囲気中で焙焼し、焙焼後アルカリ土類金属塩を酸により溶解除去することによって得られる。前記製造方法において、アルカリ土類金属塩の混合比率は、焙焼後生成するニッケル銅合金粉末の重量との重量比で0.1倍以上2倍以下が好ましく、焙焼方法は、400℃以上600℃以下と、800℃以上1300℃以下との2段に行うことが好ましいニッケル銅合金粉末の製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニッケルと銅の合金粉末であって、銅の含有量が5重量%以上60重量%以下であり、平均粒径が0.1 μ m以上5 μ m以下であることを特徴とするニッケル銅合金粉末。

【請求項2】 アルカリ土類金属塩とニッケル塩と銅塩とを混合し、水素単独、または水素と窒素、もしくは水素とアルゴンの混合気流中で焙焼し、焙焼後アルカリ土類金属塩を酸により溶解除去することを特徴とする、銅の含有率が5重量%以上60重量%以下であり、平均粒径が0.1 μ m以上5 μ m以下であるニッケル銅合金粉末の製造方法。

【請求項3】 アルカリ土類金属塩が、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムの少なくとも1種である請求項2記載のニッケル銅合金粉末の製造方法。

【請求項4】 ニッケル塩が水酸化ニッケル、酸化ニッケル、塩基性炭酸ニッケルの少なくとも1種である請求項2または3に記載のニッケル銅合金粉末の製造方法。

【請求項5】 銅塩が酸化銅、亜酸化銅、水酸化銅、塩基性炭酸銅の少なくとも1種である請求項2から4のいずれかに記載のニッケル銅合金粉末の製造方法。

【請求項6】 アルカリ土類金属塩の混合比率を焙焼後生成するニッケル銅合金粉末の重量との重量比で0.1倍以上2倍以下とする請求項2から5のいずれかに記載のニッケル銅合金粉末の製造方法。

【請求項7】 焙焼を400℃以上600℃以下と、800℃以上1300℃以下との2段に行うこととする請求項2から6のいずれかに記載のニッケル銅合金粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、厚膜法による回路形成における低抵抗領域での抵抗体用の抵抗ペースト材料として使用するニッケル銅合金粉末およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、アルミナ基板状に金属ペーストを使用して印刷法により回路を形成する技術がハイブリッドICなどの高集積回路に多数用いられている。その回路形成の際、抵抗体なども同時にアルミナ基板上に焼き付けているが、現在、低抵抗の抵抗材料としては、銀パラジウム合金粉末が使用されている。

【0003】しかしながら、パラジウムは、白金族に属する希少金属元素であり、非常に高価で、かつ、投機性の高い金属元素であるため価格の変動が大きく使用のリスクが大きい。

【0004】これに替わるニッケル銅合金粉末を製造する方法としては、ガスアトマイズ法があるが、ガスアト

マイズ法では、10 μ m以下の粒子を製造することが困難であり、実質的に5 μ m以下の粒子は、製造できない。そのため、現在まで抵抗ペーストに適した5 μ m以下の粒径のニッケル銅合金粉末は、存在しなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前述の銀パラジウム合金粉末の場合の問題点を解決するニッケル銅合金粉末およびその製造方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記の問題点を安価で安定して入手可能なニッケルと銅を合金化して、安価な抵抗材料を提供する。すなわち、ニッケルと銅の合金粉末であって、銅の含有量が5重量%以上60重量%以下であり、平均粒径が0.1 μ m以上5 μ m以下であることを特徴とするニッケル銅合金粉末である。

【0007】また、上記合金粉末は、アルカリ土類金属塩、たとえば、アルカリ土類金属酸化物、炭酸塩、水酸化物とニッケル塩と銅塩とを混合し、水素を含む雰囲気、たとえば水素単独、または水素と窒素、もしくは水素とアルゴンの混合気流中で焙焼し、焙焼後アルカリ土類金属塩を酸により溶解除去することで得られる。ここで使用するアルカリ土類金属塩は、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムの少なくとも1種であることが好ましく、ニッケル塩は、水酸化ニッケル、酸化ニッケル、塩基性炭酸ニッケルの少なくとも1種であることが好ましく、銅塩は、酸化銅、亜酸化銅、水酸化銅、塩基性炭酸銅の少なくとも1種であることが好ましいニッケル銅合金粉末の製造方法である。

【0008】前記製造方法において、アルカリ土類金属塩の混合比率は、焙焼後生成するニッケル銅合金粉末の重量との重量比で0.1倍以上2倍以下が好ましく、焙焼方法は、400℃以上600℃以下と、800℃以上1300℃以下との2段に行うことが好ましいニッケル銅合金粉末の製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】ニッケル銅の合金は、従来から精密抵抗抵抗線材などに使用されており金属合金としては、高抵抗であると認められている。しかし、印刷法による回路形成に使用するペースト材料用としては、粒径が5 μ m以下程度である必要があるが、今までその様な微粉のニッケル銅合金粉末を安価にかつ大量に製造する方法がなく、印刷法の抵抗材料として使用されなかった。

【0010】本発明においてニッケル中の銅品位が5重量%以下では、抵抗体として使用できる抵抗を示さず、60重量%以上では空気中での酸化が激しくなるとともに抵抗が低下し始めるためである。

【0011】また、ニッケル銅合金粉末の平均粒径が

0.1 μm 以下では空気中での酸化が激しく、空気中で金属状態で取り扱うことが困難となり、5 μm 以上では、印刷法の回路形成用ペースト材料としては、粗粒となりすぎる。

【0012】本発明のニッケル銅合金粉末は、以下のようにして得られる。本発明に用いるアルカリ土類金属塩、たとえば、アルカリ土類金属酸化物、炭酸塩、水酸化物は、それぞれ酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム単独あるいは、混合物であることが好ましい。以上のアルカリ土類金属酸化物、炭酸塩、水酸化物等を総称して以下アルカリ土類金属塩と呼ぶこととする。

【0013】アルカリ土類金属塩は、融点が2000℃以上であり、金属ニッケル、金属銅との反応もない。また、アルカリ土類金属塩は、金属との濡れ性が悪いため、金属同士の焼結を防止し、生成するニッケル銅合金粉末が5 μm 以上に粗大化することを効果的に防止する。

【0014】上述のアルカリ土類金属塩の焼結防止効果を効果的に発揮させるためには、ニッケル原料と銅原料粉末とアルカリ土類金属塩が均一に混合されている必要がある。そのため、焙焼前の原料は、アルカリ土類金属塩とニッケル原料、銅原料を固体同士でボールミルなどの粉砕混合機を使用して均一に混合する方法やアルカリ土類金属塩の水溶性塩溶液とニッケルおよび銅の水溶性塩溶液を混合し、苛性アルカリや炭酸アルカリで共沈物を生成させる方法などで出来るだけ均一に混合する必要がある。

【0015】この混合が不十分であると焙焼後のニッケル銅合金粉末中のニッケルや銅が均一に分布せず、粗粒が発生する。また、アルカリ土類金属塩の分布が不均一であるとアルカリ土類金属塩の少ないところでは、生成ニッケル銅合金粉末同士の焼結が進行し粗大粒子が生成する。

【0016】焙焼雰囲気は、ニッケルおよび銅塩を還元する必要から還元剤である水素を添加し還元雰囲気とする必要がある。この還元焙焼は、2段階で行うのが効果的である。1段目の還元温度が400℃以下ではニッケルの還元が不十分となり、2段目の高温焙焼時にニッケル塩とアルカリ土類金属塩が反応し難還元性化合物を生成する。また、1段目の温度が600℃以上では、銅塩、ニッケル塩とアルカリ土類金属塩が反応し、難還元性化合物を生成する。

【0017】2段目の焙焼温度が800℃以下では、銅のニッケルへの拡散が不十分となり合金化が進まない。また、1300℃以上では、粒子の焼結が進行し、得られるニッケル銅合金粉末が粗大となる。

【0018】アルカリ土類金属塩の混合比率が焙焼後生成するニッケル銅合金粉末の重量との重量比で0.1倍

以下では、焙焼中のニッケル銅合金粉末の焼結や融着を防止できず、得られるニッケル銅合金粉末が粗大化する。また、2倍以上では、焼結や融着の防止効果に向上が見られず、後工程でのアルカリ土類金属塩の溶解に使用する酸量が増加するだけである。

【0019】アルカリ土類金属塩を溶解する際に使用する酸は、アルカリ土類金属塩を溶解可能な酸ならば有機、無機問わず使用可能であるが、工業的には、安価な硫酸もしくは塩酸が適当である。

【0020】

【実施例】

(実施例1) 試薬亜酸化銅22.7gと試薬塩基性炭酸ニッケル192gと試薬水酸化マグネシウム50gとを1リットルの純水中に懸濁させ、直径5mmのジルコニアボールを使用して12時間粉砕混合を行い、ボールを分離して懸濁液を得た。得られた懸濁液を吸引ろ過でろ別し、残さを80℃で16時間大気乾燥を行った。

【0021】得られた乾燥物を乳鉢で塊砕し水素気流中500℃で1時間焙焼を行い、その後1000℃に昇温し2時間保持した。焙焼後に得られた焙焼物を1リットルの純水中に懸濁させ、86gの試薬1級硫酸を純水200mlで希釈した溶液を添加して30分間攪拌し、マグネシウム塩を溶解した。マグネシウム塩の溶解後吸引ろ過し、ろ別したニッケル銅粉末は、1リットルの純水で2回水洗し、60℃12時間真空乾燥を行った。

【0022】以上の操作で96gのニッケル銅粉末を得た。得られたニッケル銅粉末を走査電子顕微鏡で観察したところ平均粒径で約0.5 μm の球状の粉末であった。

【0023】また、得られたニッケル銅合金粉末をベークライト樹脂で固結し、研磨を行ってニッケル銅粉末の断面を日立製X-650E PMA装置で観察しニッケルと銅の分布を調査した。その結果、ニッケルと銅が均一に分布していることが確認された。得られた粉末中のニッケル、銅の分析品位は、それぞれ79%と18.9%であった。

【0024】(実施例2) 試薬塩基性炭酸銅90.6gと試薬塩基性炭酸ニッケル120gと試薬水酸化マグネシウム100gを実施例1と同様に純水中に懸濁させ、粉砕混合を行い、ろ別し、大気乾燥を行った。

【0025】得られた乾燥物を乳鉢で塊砕し水素気流中600℃で1時間焙焼を行い、その後1100℃に昇温し1時間保持した。焙焼後に得られた焙焼物を1リットルの純水中に懸濁させ、184gの試薬1級硫酸を純水400mlで希釈した溶液を添加して30分間攪拌し、マグネシウム塩を溶解させた。マグネシウム塩の溶解後吸引ろ過し、ろ別したニッケル銅粉末は、1リットルの純水で2回水洗し、60℃で12時間真空乾燥を行った。

【0026】以上の操作で96gのニッケル銅粉末を得

た。得られたニッケル銅粉末を走査電子顕微鏡で観察したところ平均粒径で約 $1\mu\text{m}$ の球状の粉末であった。

【0027】また、得られたニッケル銅合金粉末を実施例1と同様にEPMA装置で観察しニッケルと銅の分布を調査した。その結果、ニッケルと銅が均一に分布していることが確認された。得られた粉末中のニッケル、銅の分析品位は、それぞれ49%と48.6%であった。

【0028】(実施例3) 試薬酸化銅50gと試薬酸化ニッケル78.6gと試薬水酸化マグネシウム20gを実施例1と同様に純水中に懸濁させ、粉碎混合を行い、ろ別し、大気乾燥を行った。

【0029】得られた乾燥物を乳鉢で塊砕し水素気流中450℃で1時間焙焼を行い、その後900℃に昇温し1時間保持した。焙焼後に得られた焙焼物を1リットルの純水中に懸濁させ37gの試薬1級硫酸を純水400mlで希釈した溶液を添加して、30分間攪拌し、マグネシウム塩を溶解した。マグネシウム塩の溶解後吸引ろ過し、ろ別したニッケル銅粉末は、1リットルの純水で2回水洗し、60℃で12時間真空乾燥を行った。

【0030】以上の操作で94gのニッケル銅粉末を得た。得られたニッケル銅粉末を走査電子顕微鏡で観察したところ平均粒径で約 $2\mu\text{m}$ の球状の粉末であった。

【0031】また、得られたニッケル銅合金粉末を実施例1と同様にEPMA装置で観察しニッケルと銅の分布を調査した。その結果、ニッケルと銅が均一に分布していることが確認された。得られた粉末中のニッケル、銅

の分析品位は、それぞれ61%と38.0%であった。

【0032】(実施例4) 試薬亜酸化銅11gと試薬塩基性炭酸ニッケル216gと試薬水酸化カルシウム75gを実施例1と同様に純水中に懸濁させ、粉碎混合を行い、ろ別し、大気乾燥を行った。

【0033】得られた乾燥物を乳鉢で塊砕し水素気流中450℃で1時間焙焼を行い、その後1000℃に昇温し1時間保持した。焙焼後に得られた焙焼物を1リットルの純水中に懸濁させ、220gの試薬1級36%塩酸を添加して30分間攪拌し、カルシウム塩を溶解した。カルシウム塩の溶解後吸引ろ過し、ろ別したニッケル銅粉末は、1リットルの純水で2回水洗し、60℃で12時間真空乾燥を行った。

【0034】以上の操作で95gのニッケル銅粉末を得た。得られたニッケル銅粉末を走査電子顕微鏡で観察したところ平均粒径で約 $3\mu\text{m}$ の球状の粉末であった。

【0035】また、得られたニッケル銅合金粉末を実施例1と同様にEPMA装置で観察しニッケルと銅の分布を調査した。その結果、ニッケルと銅が均一に分布していることが確認された。得られた粉末中のニッケル、銅の分析品位は、それぞれ89%と9.2%であった。

【0036】

【発明の効果】本発明によって、銅の含有量が、5重量%以上60重量%以下であり、平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下である抵抗ペースト用に適したニッケル銅合金粉末が得られる。